

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

B 3 5/18
B 32 33/00
A 41 b, 13/02
D 06 n, 7/00
A 61 i, 15/00

52

Deutsche Kl.:

39 g, 5/18
39 g, 33/00
3 a1, 13/02
8 h, 7
30 i, 8/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 418 849

Aktenzeichen: P 24 18 849.6

Anmeldetag: 19. April 1974

Offenlegungstag: 21. November 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

24. April 1973

5. September 1973

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

354062

394601

54

Bezeichnung:

Flexibles absorbierendes Gebilde und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

72

Als Erfinder benannt:

Hoey, Charles Edwin, Marlton, N.J. (V.St.A.)

DT 2418849

Dr. Michael Hann
Patentanwalt
63 Giessen
Ludwigstrasse 67

18. April 1974
H / W (655) 73-...

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa., USA

FLEXIBLES ABSORBIERENDES GEBILDE UND VERFAHREN
ZU SEINER HERSTELLUNG

Priorität: 24. April 1973 / USA / Ser.No. 354 062
5. Sept. 1973 / USA / Ser.No. 394 601

Diese Erfindung betrifft ein flexibles absorbierendes Gebilde mit einer oberen Schicht aus polymerem Schaumstoff, der für Flüssigkeiten durchlässig ist, und einer darunter liegenden Schicht eines flüssigkeitsabsorbierenden Materials und einem unteren Film aus einem flexiblen feuchtigkeitsundurchlässigen Material und ist dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Schaumstoff ein zusammengedrückter Schaumstoff eines Additionspolymeren aus einem wässrigen polymeren Latex ist, wobei die Schicht des zusammengedrückten Schaumstoffs eine Dicke von etwa 0,0254 bis etwa 0,254 mm hat.

Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen flexiblen absorbierenden Gebildes.

409847/1125

Bei dem flexiblen absorbierenden Gebilde nach der Erfindung ist eine obere Schicht aus einem zusammenge-drückten (crushed) Schaumstoff aus einem polymeren Latex entweder an ein Faservlies gebunden, das seinerseits an eine absorbierende Schicht gebunden ist oder direkt an die absorbierende Schicht gebunden, die wiederum entweder an eine flexible, flüssigkeitsundurchlässige untere Schicht, wie Polyäthylen, oder an eine gewebte oder vliesartige Gaze (gauze) gebunden ist. Das Laminat bzw. der Schichtkörper aus dem Schaumstoff und der vliesartigen Schicht oder der absorbierenden Schicht, ist eine Selbstbindung eingegangen, das heisst, es wird kein von aussen zugeführter Klebstoff benötigt. Die flüssigkeitsundurchlässige untere Schicht, die aus Polyäthylen bestehen kann, oder die untere Gazeschicht kann breiter sein als das absorbierende Material, ist im allgemeinen aber von einer derartigen Breite, dass es zu einer Selbstbindung zwischen der absorbierenden Schicht und der Schaumstoffschicht kommt.

In der Vergangenheit hat man ähnliche Lamine mit einer durchlässigen oberen Schicht, wie aus mit Klebstoff verbundenen Fasern und auch aus vollständig expandiertem Schaumstoff, wie Polyurethanschaumstoff, hergestellt. Der Schaumstoff ist aber von so niedrigem Gewicht oder einer so niedrigen Dichte, dass der erwünschte gewebeartige Griff nicht erhalten werden konnte. Wenn alternativ ein dichter Schaumstoff durch Kontrolle der Menge des Schäummittels oder des Grades der Aufschäumung ange-

409847/1125

wandt wird, ist das Produkt relativ gummiartig, nicht-gewebeartig oder steif und unbiegsam und ergibt nicht den gewünschten Griff eines weichen Gewebes oder die gewünschte Porosität.

Beispiele von solchen bekannten Polyurethanschaumstoffen sind in den US-PSs 3 431 911, 3 461 872, 3 463 745, 3 512 530 und 3 563 243 beschrieben. In diesen Patentschriften werden Schaumstoffe gezeigt, deren offene Zellen, die durch Rippen oder Verstrebnungen abgegrenzt sind, im wesentlichen symmetrisch und dreidimensional ausgebildet sind. Wenn der Schaumstoff gestreckt wird, wie dies zum Beispiel der Fall ist, wenn man versucht, eine absorbierende Ausfütterung, die mit einer Schicht aus einem vollständig expandierten offenzelligen Schaumstoff bedeckt ist, wegzuspülen, kann die Schaumstoffschicht eine weitgehende Dehnung erfahren, bevor die Grenze seiner Reißfestigkeit erreicht ist. Dadurch neigen derartige Polyurethanschaumstoffe dazu, sich in den Rohrleitungen anzusammeln und sie zu verstopfen.

Bei der vorliegenden Erfindung wird durch die Verwendung von Schaumstoffen mit in der Hauptsache zweidimensionalen flachen offenen Zellen ein Reißen des zusammengedrückten Schaumstoffs unter mäßiger Dehnung möglich, wobei aber eine gute Integrität des Schaumstoffes bei niedrigen Dehnungen ($< 50\%$) bei normaler Verwendung gewährleistet ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein flexibles absorbierendes Gebilde mit einer oberen Schicht aus polymerem Schaumstoff, der für Flüssigkeiten durchlässig ist, und einer darunter liegenden Schicht eines flüssigkeitsabsorbierenden Materials und einem unteren Film aus einem flexiblen feuchtigkeitsundurchlässigen Material, wobei es erfindungswesentlich ist, dass der polymere Schaumstoff ein zusammengedrückter Schaumstoff eines Additionspolymeren aus einem wässrigen polymeren Latex ist und die Schicht des zusammengedrückten Schaumstoffs eine Dicke von etwa 0,0254 mm bis etwa 0,254 mm hat. Bevorzugt hat die horizontale Oberfläche des trockenen, zusammengedrückten Schaumstoffs eine Porengrösse von weniger als etwa 0,254 mm mit etwa 100 000 bis 1 000 000 Poren / $6,45 \text{ cm}^2$. Dieses Gebilde bzw. Laminat hat bei geringer Dehnung eine gute Nassfestigkeit und eine gute Trockenfestigkeit, zerfällt aber unter dem Einfluss höherer Zugkräfte zu einem spülbaren Produkt, da der zusammengedrückte Schaumstoff aufspaltet und zerreißt und das absorbierende Material auseinanderfällt.

Als Additionspolymeres wird bei der Erfindung bevorzugt ein Polymeres verwendet, das einen vernetzten gehärteten Schaumstoff ergibt. Das absorbierende Material ist bevorzugt faserartig, wodurch eine enge Verflechtung der Fasern und des Schaumstoffs an ihrer Verbindungsstelle möglich ist, wobei aber das absorbierende Material über einen wesentlichen Teil seiner Dicke frei von Schaumstoff

409847/1125

- 5 -

bleibt und ein wesentlicher Teil der Dicke des Schaumstoffs frei von Fasern ist.

Die Erfindung sieht auch eine Faservliessschicht zwischen der zusammengedrückten Schaumstoffschicht und der absorbierenden Schicht vor. Ein derartiges Gebilde ist zum Beispiel in der Medizin und in der Hygiene angenehmer, als eins, bei dem das faservliesartige Gewebe in direkte Berührung mit der Haut kommt.

Ferner ist vorgesehen, dass die feuchtigkeitsundurchlässige Schicht durch eine Gaze ersetzt werden kann. Ein derartiges Gebilde kann dann verwendet werden, wenn es erwünscht ist, dass es luftdurchlässig ist, wie zum Beispiel bei einem Wundverband.

In den Zeichnungen werden im Schnitt verschiedenartige flexible absorbierende Gebilde nach der Erfindung veranschaulicht.

Figur 1

zeigt den grundsätzlichen Typ eines flexiblen absorbierenden Gebildes mit einer oberen Schicht aus einem zusammengedrückten Schaumstoff (1), die mit einer feuchtigkeitsundurchlässigen Schicht (3) verbunden ist und die absorbierende Schicht (2) einschliesst.

409847/1125

Figur 2

besitzt gegenüber Figur 1 noch eine zusätzliche vliesartige Schicht (4), wobei diese Schicht mit einem zusammengedrückten Schaumstoff überzogen ist und diese beiden Schichten mit einer feuchtigkeitsundurchlässigen Schicht (3) verbunden sind und die absorbierende Schicht (2) einschliessen.

Figuren 3 und 4

entsprechen den Figuren 1 und 2, mit der Ausnahme, dass eine gewebte oder vliesartige Gaze (5) anstelle der feuchtigkeitsundurchlässigen Schicht vorhanden ist.

Unter "vliesartigen Materialien" werden solche faserartige Materialien verstanden, die man aus Stapelfasern oder kontinuierlichen Fäden ohne Verwendung der üblichen Web- oder Wirkvorgänge erhält. Wegen einer weiteren Definition dieses Typs von Vliesen wird auf die US-PSs 2 931 749, 2 982 682, 3 074 834, 3 101 292 und 3 521 638 verwiesen, auf die hier zur Definition der Vliese bezug genommen wird.

Bei einer besonderen und bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Latexschaum aus einem vernetzbaren oder wärmehärtbaren Acrylharz auf einem abtrennbaren Papier, das mit einem Silikontrennmittel überzogen ist, abgelagert. Der Schaum wird ohne Wärmehärtung getrocknet. Der verwendete Latex wird bevorzugt mechanisch unter Benutzung von Luft und eines Schaumstabilisators aufgeschäumt.

409847/1125

Der Schaum wird auf die das Trennmittel enthaltende Oberfläche ohne Vernetzung aufgetragen und getrocknet. Die gebildete Schaumstoffschicht und das absorbierende Material werden dann gegenübergestellt und der Schaumstoff wird durch Anwendung von Druck mit oder ohne Aufdrucken eines Musters in das Laminat zusammengedrückt und anschliessend auf eine ausreichend hohe Temperatur erwärmt, um das Polymere zu vernetzen bzw. zu härten.

Das absorbierende Medium kann an den wasserfesten Film gebunden sein, wird aber bevorzugt zwischen dem wasserfesten Film und der zusammengedrückten Schaumstoffschicht oder dem Faservlies mit einer Oberfläche aus zusammengedrücktem Schaumstoff eingekapselt. Wenn ein derartiger spülbarer Schichtkörper in Wasser getaucht wird, lösen sich die zusammengedrückte Schaumstoffoberfläche oder die Vliesschicht mit einer Deckschicht aus einem zusammengedrückten Schaumstoff und das absorbierende Medium von dem Film und hinterlassen im allgemeinen einen kleinen Rückstand an Klebstoff auf dem wasserundurchlässigen Film an der Klebestelle.

Bei einer anderen spezifischen und bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, bei der eine ästhetisch ansprechende Oberfläche erzielt wird, wird der feuchte Schaum auf ein Trennmedium, wie vorher erläutert, gegossen und nachher mit dem Vlies durch Laminieren und gleichzeitiges Zusammen-

drücken des Schaums gegen das Vlies verbunden, wie dies für den Fall des Kombinierens des zusammengedrückten Schaumstoffs mit einer absorbierenden Wattierung bereits beschrieben wurde. Alternativ kann der feuchte Schaum direkt auf das Vlies gegossen werden, so dass das mit dem Schaum bedeckte Vlies durch einen Walzenspalt geführt werden kann, um den Schaumstoff zusammenzudrücken. Im Gegensatz zu Vliesen, die im allgemeinen zwischen 25 bis 40 % feste Harze und 75 bis 60 % Fasern für die Erzielung einer ausreichenden Festigkeit enthalten, ermöglicht die Laminierung eines zusammendrückbaren Schaumstoffs mit einem Vlies die Verwendung von niedrigeren Mengen an Harz. Der Schichtkörper aus zusammengedrücktem Schaumstoff und Vlies kann zur vollständigen Vernetzung des Schaumstoffs ausgehärtet werden.

Durch dieses Verfahren erhält man ein verbessertes flexibles absorbierendes Gebilde, das eine obere Schicht aus einem Faservlies über einem flüssigkeitsabsorbierenden Material und einem unteren Film aus einem flexiblen feuchtigkeitsundurchlässigen Material besitzt, wobei die Verbesserung darin besteht, dass eine zusammengedrückte Schaumstoffschicht mit einer Dicke von etwa 0,0254 bis etwa 0,254 mm eines Additionspolymeren aus einem wässrigen polymeren Latex auf der Oberfläche der Schicht aus dem Faservlies angeordnet ist. Dieses ist ein bevorzugtes absorbierendes Gebilde, da es der Oberfläche des Faservlieses eine weiche, trockenem Samt ähn-

liche Textur verleiht, die in Berührung mit der Haut viel angenehmer als das Faservlies ist. Wenn der Wunsch besteht, das Gebilde mit der zusammengedrückten Schaumstoffschicht als Wundverband zu verwenden, wird die äussere Schicht des feuchtigkeitsundurchlässigen Films durch eine gewebte oder vliesartige Gaze ersetzt.

Der Schaumstoff hat in feuchtem Zustand eine Schaumdichte von etwa 0,05 bis 0,5 g / cm³ und wird in der Regel in einer Dicke von etwa 0,10 bis etwa 1,14 mm (4 - 45 mils), bevorzugt in einer Dicke von nicht mehr als 0,76 mm (30 mils) aufgetragen. Die Dichte schwankt in Abhängigkeit von der Gegenwart oder Abwesenheit von Pigmenten und Füllstoffen und von der Art dieser Zusatzstoffe. Der Schaum wird zunächst so getrocknet, dass keine Wärmehärtung, Vernetzung oder Vulkanisation eintritt. Es entsteht dabei ein fühlbar trockenes Material, zum Beispiel ein lufttrockenes Material. Diese Trocknung kann zum Beispiel durch Erwärmen auf eine Temperatur erfolgen, die unterhalb der Temperatur liegt, bei der eine Wärmehärtung, Vernetzung oder Vulkanisation eintritt. Man kann dazu zum Beispiel 1 bis 10 Minuten bei einer Ofentemperatur im Bereich von etwa 93 bis 177°C trocknen. Anschliessend wird das absorbierende Material und die Oberfläche des Schaumstoffs zusammengebracht und der Schaumstoff wird auf eine Dicke von etwa 5 bis etwa 35 % seiner ursprünglichen Dicke im trockenen Zustand zusammengedrückt,

409847/1125

wobei ein Schaumstoff mit einer Dichte von etwa 0,2 bis etwa 3 g / cm³ entsteht. Anschliessend wird der zusammengedrückte Schaum ausgehärtet. Im allgemeinen ist wegen der Schrumpfung die Dicke des getrockneten Schaums vor dem Zusammendrücken niedriger als diejenige des feuchten Schaums. Diese Schrumpfung kann bis zu 30 % der Dicke des feuchten Schaums ausmachen. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen oder sich trocken anführenden Materialien liegt in der Regel im Bereich von 5 bis 20 %. Der Maßstab für den Feuchtigkeitsgehalt ist darin zu sehen, dass der Schaumstoff ausreichend stabil sein muss, um eine Selbstbindung mit dem absorbierenden Material einzugehen. In manchen Fällen kann eine Vernetzung durch Katalyse statt in erster Linie durch Anwendung von Wärme erfolgen. Der Schaumstoff kann auch vor der Selbstverbindung mit dem absorbierenden Material zusammengedrückt werden, doch ist in einem solchen Fall eine Zusammendrückwalze erwünscht, die eine Trennbeschichtung, wie aus Silikon oder Polytetrafluoräthylen besitzt. Normalerweise wird kein Klebstoff zwischen dem Schaumstoff und der absorbierenden Schicht benötigt, da bevorzugt ein wärmehärtbarer Schaumstoff verwendet wird und die endgültige Aushärtung des Schaumstoffs eine feste Bindung zwischen diesen Schichten herbeiführt.

Der Schichtkörper mit dem zusammengedrückten Schaumstoff ist so aufgebaut, dass er beim Spülen in einem

Abwassersystem zerfällt, wenn er als absorbierende Windel oder als sanitäre Binde dient. Schichtkörper mit zusammengedrücktem Schaumstoff gemäss der Erfindung können auch als Wundverband dienen, der nicht an dem menschlichen Gewebe haftet, da Fasern auf der exponierten Oberfläche vollständig fehlen und die Porosität des Materials es erlaubt, dass die Wundflüssigkeit durch den Schaumstoff in das absorbierende Medium eindringt. Die Kohäsionsfestigkeit des zusammengedrückten Schaumstoffs ist so niedrig, dass jeder Teil des Schaumstoffs, der sich bei der Heilung der Wunde dauernd mit dem Schorf verbindet, sich von dem restlichen Schichtkörper abtrennt, ohne die Wunde zu schädigen. Ausserdem kann zur Erhöhung des Komforts von vliesartigen Belägen zusammengedrückter Schaumstoff als Deckschicht auf einem vliesartigen Material verwendet werden, wobei es selbstklebend ist, wie dies weiter vorn geschildert wurde. Der zusammengedrückte Schaumstoff verleiht der Oberfläche des vliesartigen Materials eine samtartige Textur und vermeidet, dass die Fasern in Berührung mit dem Verwender oder Träger kommen. Ausserdem verbessert der zusammengedrückte Schaumstoff die Trockenheit der Oberfläche des Schichtkörpers. Die Oberfläche aus zusammengedrücktem Schaumstoff kann auch als ein Teil des Bindersystems für das vliesartige Material dienen, wodurch die erforderliche Menge der üblichen Binder verringert wird, die üblicherweise durch Sättigung, Drucken oder andere Ablagerungen aufgetragen werden. Der für die Herstellung

des Schaumstoffs verwendeten Mischung können übliche Zusatzstoffe, wie Germicide, Deodorantien, Reodorantien, Füller zur Vergrößerung des Tragekomforts, wie Talkum, oder feuerbeständige Mittel, wie Aluminiumhydrat und Mittel zur Verteilung der statischen Elektrizität für die Verwendung in Operationsräumen zugesetzt werden. Bei den flexiblen absorbierenden Gebilden nach der Erfindung handelt es sich bevorzugt um Schichtkörper für medizinische und hygienische Anwendungen.

Der bei der Erfindung verwendete polymere Schaumstoff kann ein thermoplastisches Material sein. Es ist erfindungswesentlich, dass der Schaumstoff zusammengedrückt bzw. zusammengepresst worden ist, da man unbefriedigende Ergebnisse erhält, wenn zu Beginn ein Schaumstoff hergestellt wird, der durch Kontrolle der Menge des Schäummittels oder durch Verwendung eines chemischen Treibmittels und Beschränkung der Expansion sofort die endgültige Dichte erhält, da die Wände oder Verstrebungen der Lufträume bzw. Hohlräume in einem derartigen Fall relativ dick sind. Ein zusammengedrückter Schaumstoff, der anfangs auf ein Vielfaches seiner endgültigen Dicke expandiert war, hat dagegen dünne Wände und Verstrebungen zwischen den Hohlräumen. Dies hat zur Folge, dass der zusammengedrückte Schaumstoff viel flexibler und gewebeartiger ist als ein Schaumstoff, der von Anfang an auf diese Dichte expandiert wurde. Diese zusammengedrückten Schaumstoffe sind immer opak. Diese Opazität kann mit der Opazität von geschlagenem Eiweiß verglichen

werden. Das flüssige Eiweiß ist im wesentlichen transparent und wird aber durch die Gasblasen, die in ihm beim Schlagen verteilt werden, opak.

Für pigmentierte Schaumstoffe kommen als Pigmente zum Beispiel Tone, insbesondere vom Kaolintyp, Kalziumcarbonat, Blancfix, Talkum, Titandioxid, Farbblacke und Toner, Ocker, Ruß, Graphit, Aluminiumpulver oder -flocken, Chromgelb, Molybdänorange, Toluidinrot, Kupferphthalocyanine und dergleichen in betracht. Wenn gefärbte Zusammensetzungen verwendet werden, können basische und dispergierte Farbstoffe für Acrylfilme und Acrylschaumstoffe verwendet werden. Andere Schichtkörper können, falls sie nicht von sich aus färbbar sind, durch die Verwendung von Zusatzstoffen, wie Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxyläthylcellulose und dergleichen färbbar gemacht werden. Andere Farbstoffe, die benutzt werden können, sind saure Farbstoffe, Küpenfarbstoffe, Direktfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe.

Ein wichtiger Vorzug bei der Verwendung eines getrockneten, aber nicht gehärteten Schaumstoffs eines vernetzbaren Polymeren und einer absorbierenden Schicht, wie aufgeschlossener Cellulose, besteht darin, dass die beiden Elemente durch den Spalt eines Walzenpaares geführt werden können, wobei der Abstand zwischen den Walzen klein genug ist, um die beiden

zu vereinigen, aber nicht ausreichend ist, um den getrockneten Schaumstoff zusammenzudrücken, wobei kein Klebstoff für die Verbindung des Schaumstoffs mit der absorbierenden Schicht erforderlich ist. Selbstverständlich kann das Verbinden des trockenen Schaumstoffs und des absorbierenden Materials bei einem Druck erfolgen, der ausreichend ist, um den Schaumstoff zusammenzudrücken, wobei er auch gleichzeitig geprägt werden kann. Der Schaumstoff hat auch nach dem Zusammendrücken noch eine ausreichende Elastizität, um mit einer gravierten Walze geprägt werden zu können. Falls erwünscht, kann die Prägewalze auf die Härtemperatur des Schaumstoffs erwärmt sein.

Wegen der Beschreibung von geeigneten üblichen Aufschäumverfahren, Schaumstabilisatoren und Schäummitteln wird auf die Bücher von E. W. Mage "Latex Foam Rubber", John Wiley and Sons, New York (1962) und von T. H. Rogers "Plastic Foams", Paper, Reg. Tech. Conf., Palisades Sect., Soc. Plastics Engrs., New York, November 1964, verwiesen. Als Hilfsmittel bei der Schaumstoffherstellung werden in der Regel Alkali-, Ammonium- und Aminseifen von gesättigten oder ungesättigten Säuren verwendet, die zum Beispiel 12 bis etwa 22 Kohlenstoffatome enthalten.

Beispiele von geeigneten Seifen sind Talkseifen und Seifen von Kokosnussölen, vorzugsweise mit flüchtigen Aminen oder Ammoniak, bei denen der flüchtige Anteil aus dem Schaumstoff verdampft. Andere geeignete Hilfsmittel sind Laurylsulfat-Laurylalkohol, Laurylsulfat-Laurinsäure, Natriumlaurylsulfat und andere übliche Schaumstabilisatoren oder Schäummittel.

Wenn der Latex mit dem Schaumstabilisator und gegebenenfalls mit geeigneten Pigmenten formuliert ist, lässt er sich leicht in den Schaumzustand umwandeln. Die Polymerzusammensetzung wird so eingestellt, dass eine übermässige Verdickung der Formulierung unter sauren oder alkalischen Bedingungen vermieden wird, da derartige Änderungen des pH-Wertes erforderlich sein können, um die beste Wirkung des Schaumstabilisators zu erzielen. Ausserdem ist das Polymere bzw. Copolymere so ausgewählt, dass der zusammengedrückte Schaumstoff seine Weichheit und Flexibilität bei tiefen Temperaturen von mindestens - 23°C behält. Ferner soll der Schaumstoff nach der Härtung nicht klebrig sein.

Wichtige Eigenschaften, die für die Schaumstoffherstellung in betracht kommenden Polymeren und Copolymeren sind ihre Zähigkeit, ihre Flexibilität und die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der formulierten Zusammensetzung, die zu einem grossen Teil von der Zusammensetzung der Monomeren abhängen. Die Glasübergangstemperatur (T_g) eines Copolymeren hängt von der Auswahl der Monomeren und ihrem Anteil ab.

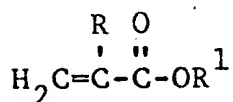
Die Glasübergangstemperatur ist der übliche Maßstab für die Härte eines Polymeren und ist von Flory in "Principles of Polymer Chemistry", Seiten 56 bis 57 (1953), Cornell University Press beschrieben worden. Es ist möglich, die Glasübergangstemperatur von Copolymeren durch direkte Messungen zu ermitteln, doch kann sie auch errechnet werden, wie dies von Fox, Bull. Am. Physics Soc. 1, Seite 123 (1956) beschrieben wurde. Beispiele der Glasübergangstemperatur von Homopolymeren von hohem Molekulargewicht und der inhärenten Tg, die die Berechnung bei Copolymeren ermöglicht, sind nachstehend angegeben:

| Homopolymeres von | Tg |
|---------------------|--------|
| n-Octylacrylat | - 80°C |
| n-Decylmethacrylat | - 60°C |
| 2-Äthylhexylacrylat | - 70°C |
| Octylmethacrylat | - 20°C |
| Methylacrylat | - 9°C |
| n-Tetradecylacrylat | 20°C |
| Methylmethacrylat | 105°C |
| Acrylsäure | 106°C |

Man kann diese oder andere Monomere mischen, um ein Copolymeres mit der gewünschten Tg zu erhalten. Es ist bekannt, dass bei einer gegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Alkoholrest eines Monomeren der Umfang und die Art der Verzweigung die Tg wesentlich beeinflussen, wobei geradkettige Produkte eine niedrigere Tg haben.

409847/1125

Eines der Monomeren, die zur Herstellung der wasserunlöslichen Additions-copolymeren verwendet werden, ist ein flexibilisierendes oder "weiches" Monomeres, das durch die folgende Formel dargestellt werden kann:



wobei in dieser Formel R H oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Rest eines primären oder sekundären Alkanols, Alkoxyalkanols oder Alkylthiaalkanols ist, wobei das Alkanol 2 bis etwa 14 Kohlenstoffatome hat und die Kettenlänge von der Identität von R abhängt, wobei Beispiele Äthyl, Methylpropyl, n-Butyl, 2-Äthylhexyl, Heptyl, Hexyl, Octyl, Propyl, 2-Methylbutyl, 1-Methylbutyl, Butoxybutyl, 2-Methylpentyl, Methoxymethyl, Äthoxyäthyl, Cyclohexyl, n-Hexyl, Isobutyl, Äthylthiaäthyl, Methylthiaäthyl, Äthylthiapropyl, n-Cotyl, 6-Methylnonyl, Decyl, Dodecyl und dergleichen sind. Wenn R Alkyl ist und R¹ ebenfalls Alkyl ist, sollte R¹ etwa 6 bis etwa 14 Kohlenstoffatome haben; wenn dagegen R H ist und R¹ Alkyl ist, sollte R¹ etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten, um als weiches Monomeres wirken zu können. Als weiches Monomeres kann fernerhin auch Butadien verwendet werden. Ausserdem können auch solche Copolymere, wie diejenigen aus Äthylen oder Propylen und Vinylacetat oder Vinylchlorid, verwendet werden.

Neben den flexibilisierenden Monomeren sind die "zähmachenden" oder "harten" Monomeren die anderen wesentlichen

409847/1125

Monomeren. Beispiele derartiger Monomeren sind monovinylaromatische Monomere, bestimmte Acrylester und / oder Methacrylester, Vinylhalogenide und Vinylnitrile, wobei diese Monomeren funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Amido-, Epoxy- oder andere funktionelle Gruppen enthalten können. Die Härte oder Weichheit von sauren oder anderen funktionellen Monomeren ist meist nicht kritisch, da nur kleine Mengen von ihnen verwendet werden. Beispiele von monovinylaromatischen Monomeren sind Styrol und Vinyltoluol.

Unter den funktionellen Monomeren sind die ungesättigten Carbonsäuren bevorzugt, bei denen es sich um eine einfache ungesättigte Monocarbonsäure handeln kann oder um einen Halbester oder ein Halbamid einer α, β - ungesättigten Dicarbonsäure oder um eines ihrer Salze mit einer flüchtigen Base, wie Ammoniak, oder mit einem flüchtigen wasserlöslichen Amin, wie Dimethylamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Picolin und dergleichen. Beispiele von mischpolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind Sorbinsäure, Zimtsäure, Vinylfurancarbonsäure, α -Chlorsorbinsäure, p-Vinylbenzoesäure, Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar-, Aconit-, Atropa-, Croton- und Itakonsäure oder Mischungen davon, wobei Itakonsäure und die α, β - ungesättigten Monocarbonsäuren, insbesondere Methacrylsäure und Acrylsäure bevorzugt sind. Andere mischpolymerisier-

409847/1125

bare saure Monomere sind zum Beispiel Alkylhalbester oder Teilester von ungesättigten Polycarbonsäuren, wie Itakonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure oder die Teilamide davon. Bevorzugte Halbesther sind die niedrigen Alkyl (C_1 bis C_6) ester, wie saures Methylitakonon, saures Butylitakonon, saures Methylfumarat, saures Butylfumarat, saures Methylmaleat und saures Butylmaleat. Derartige Teilester und Teilamide sind " α, β -ungesättigte Monocarbonsäuren" im Sinne dieser Erfindung.

Zusätzlich oder anstelle der Säuren können Amide, wie Acrylamid und Methacrylamid, 2-Sulfoäthylmethacrylat und die in den US-PSs 3 446 777, 3 150 118 und 3 266 930 offenbarten Materialien und zahlreiche andere funktionelle polare Monomere mit Gruppen, die reaktionsfähig bleiben, nachdem das Polymere gebildet ist, verwendet werden. Beispiele solcher Monomeren sind in den nachstehenden Formeln angegeben:



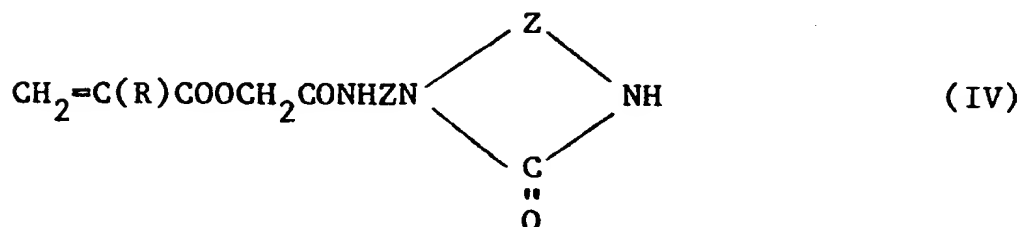
in der R^n H oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4 ist,



in der R H oder CH_3 ist, A O, S, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CO-}$ oder $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-NH-}$ ist,

Y ein Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,
 R^1 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und

R^2 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,



in der R die gleiche Bedeutung wie vorstehend hat und Z ein Alkylenrest mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist.

Beispiele von Verbindungen der Formel II sind:

2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 5-Methyl-2-vinylpyridin, 4-Methyl-2-vinylpyridin, 2-Äthyl-5-vinylpyridin, 2,3,4-Trimethyl-5-vinylpyridin, 3,4,5,6-Tetramethyl-2-vinylpyridin, 3-Äthyl-5-vinylpyridin, 2,6-Diäthyl-4-vinylpyridin.

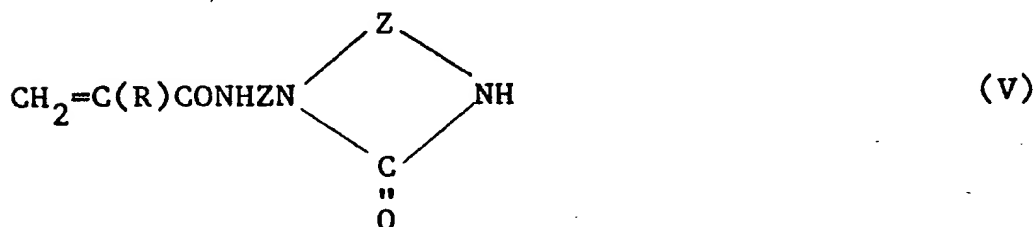
Beispiele von Verbindungen der Formel III sind:

Dimethylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und -methacrylat, Diäthylaminopropylacrylat und -methacrylat, Dipropylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Di-n-butyl-

aminoäthylacrylat und -methacrylat, Di-sek-butylamino-äthylacrylat und -methacrylat, Di-t-butylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Dimethylaminoäthylvinyläther und -sulfid, Diäthylaminoäthylvinyläther und -sulfid, Aminoäthylvinyläther und -sulfid, Monomethylaminoäthylvinyläther und -sulfid, N,N-Diäthylaminoäthylacrylamid und -methacrylamid, N,N-Dimethylaminoäthylacrylamid und -methacrylamid.

Beispiele von Verbindungen der Formel IV sind:

N-[β -(α -Methacryloxyacetamido)äthyl]-N,N'-äthylenharnstoff, N-[β -(α -Acryloxyacetamido)äthyl]-N,N'-äthylenharnstoff, N-[β -(α -Acryloxyacetamido)äthyl]-N,N'-trimethylenharnstoff, N-[β -(α -Methacryloxyacetamido)äthyl]-N,N'-trimethylenharnstoff.



in der R und Z die bereits angegebene Bedeutung haben und für die ein Beispiel N-[β -(Methacrylamido)äthyl]-N,N'-äthylenharnstoff ist.



in der

A ein Alkylenrest mit 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, von denen mindestens 2 sich in einer Kette zwischen den benachbarten Sauerstoffatomen erstrecken,

Y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder ortho-Phenylen ist und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 2 ist.

Beispiele von Verbindungen der Formel VI sind:

saures Methacryloxyisopropylmaleat, saures Methacryloxyäthylphthalat, saures Methacryloxypropylsuccinat, saures Methacryloxydecylsuccinat und Methacryloxyoctyl und -phthalat.

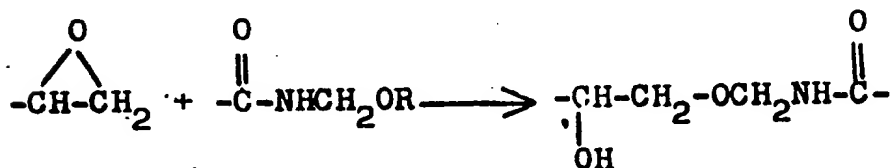
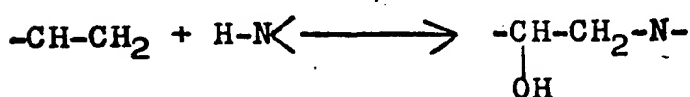
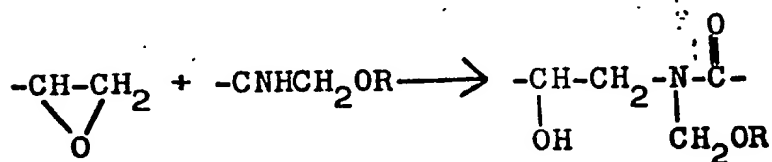
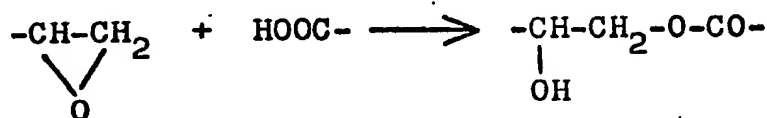
Die bei der Erfindung für die Herstellung des Schaumstoffs verwendeten Additionspolymeren sind bevorzugt thermoplastische, vernetzbare oder wärmehärtbare Polymere, doch können auch solche benutzt werden, die einer latenten Vernetzung unterworfen sind.

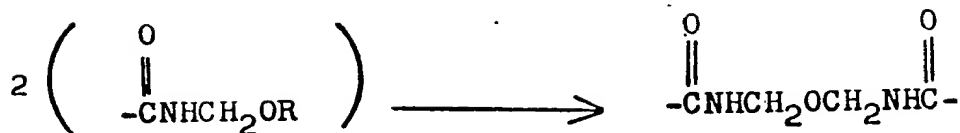
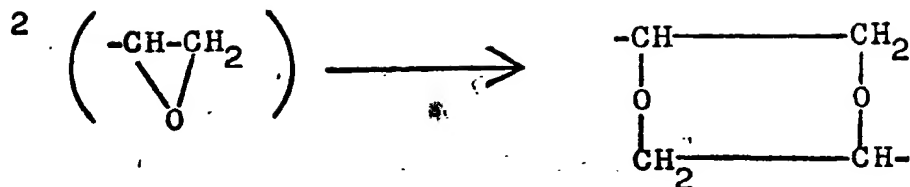
Es gibt im wesentlichen zwei Typen von latenter Vernetzung. Bei dem ersten Typ handelt es sich um eine Vernetzung nach der Polymerisation durch Aufnahme von Monomeren in den Polymerisationsansatz, die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen enthalten, wobei die Vernetzung durch verschiedene Mechanismen erfolgen kann, wie Selbstvernetzung, oder gegenseitige Vernetzung durch unterschiedliche funktionelle Gruppen, die in der Polymerkette vorhanden sind. Bei der zweiten Gruppe der latenten Vernetzung handelt es sich um die externe Vernetzung

409847/1125

durch getrennt zugegebene Verbindungen, die als Vernetzungsmittel wirken. Es ist auch eine Kombination von beiden Typen von latenten Vernetzungen möglich.

Bei den Additionspolymeren verwendet man für die latente Vernetzung bestimmte Acrylverbindungen, die zur Vernetzung in der Lage sind. Beispiele derartiger funktioneller Gruppen, die unter dem Einfluss von Wärme, Alterung und / oder durch Katalyse zur Vernetzung befähigt sind, sind nachstehend angegeben:

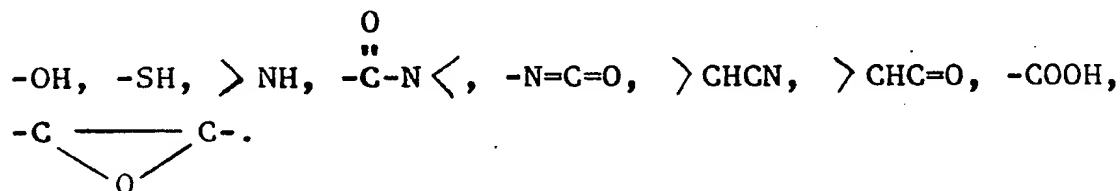




In diesen Formeln ist R H oder CH₃. Für die Additions-polymerisation geeignete ungesättigte Monomere, die solche Gruppen enthalten, sind gut bekannt. Als Beispiele seien genannt: Isocyanate, wie Isocyanatoäthylmethacrylat, Epoxyverbindungen, wie Glycidylmethacrylat, Aminoalkylverbindungen, wie Methylaminoäthylmethacrylat und t-Butylaminoäthylmethacrylat, Amide, wie Methacryl-

amid, Guanamine, wie 4-Pentenoguanamin, Hydroxyalkyl-ester, wie Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyäthylmethacrylat, Nitrile, wie Methacrylnitril, N-Alkoxyalkylamide, wie Methoxymethylmethacrylamid, Hydroxyalkylamide, wie N-Methylolmethacrylamid, die Analogen der vorstehenden Methacrylsäurederivate mit anderen ungesättigten Säuren, wie Acrylsäure und Itakonsäure, diese Säuren selbst, Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und ihre Halbester und Halbamide, Vinyläther von Glykolen, wie Äthylenglykol und dergleichen.

Die vernetzungsfähigen, zur Additionspolymerisation befähigten ungesättigten Monomeren enthalten reaktionsfähige polare Gruppen, wie



Solche Gruppen können als sich gegenseitig oder selbstvernetzende Gruppen vorhanden sein oder als getrennte vernetzende Verbindungen, wie als ein Triazin-Formaldehydharz, das zusätzlich zugegeben wird.

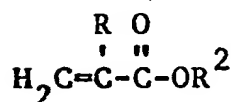
In wässrigen Systemen werden selbstverständlich keine wasserempfindlichen Materialien, wie zum Beispiel Isocyanate, verwendet, es sei denn, dass sie durch derartige Gruppen, wie Phenolgruppen, blockiert oder verkappt sind, wodurch die Isocyanatgruppen bis zum Erwärmen oder bis zur Anwendung anderer Reaktionsmechanismen, wie Kalzium, Zink oder Zinnverbindungen als Katalysatoren geschützt werden.

409847/1125

Die als getrennte Vernetzungsmittel verwendeten Verbindungen lassen sich mit oder ohne Benutzung von sich vernetzenden oder selbstvernetzenden Gruppen benutzen. Als äussere Vernetzungsmittel lassen sich eine Vielzahl von Verbindungen oder Methoden verwenden, wie organische Peroxide, zum Beispiel Benzoylperoxid; die Verwendung von Epoxyharzen, wie derjenigen aus Bisphenol A und Epichlorhydrin; die Veresterung durch Dicarbonsäuren, die mit Hydroxylgruppen in den Polymeren reagieren, oder die Umsetzung von Diolen oder Polyolen, wie Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan oder Äthylenglykol mit Carboxylgruppen in dem Polymeren; die Verwendung von Aminoplastharzen, wie Melaminformaldehydharzen, Harnstoff-Formaldehydharzen oder butylierten Melaminformaldehydharzen; die Amine und Polyamine, wie Hexamethyldiamin, Äthylendiamin und Versamide; Polyisocyanate, wie Toluoldiisocyanat; Verbindungen mit gemischter Funktionalität, wie Äthanolamin und andere gut bekannte äussere Vernetzer.

Andere äthylenisch ungesättigte mischpolymerisierbare Monomere sind die "harten" oder zähmachenden Monomeren.

Sie können durch die Formel



dargestellt werden, in der R die bereits angegebene Bedeutung hat. R^2 ist bevorzugt Methyl oder ein Alkyl mit etwa 13 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wenn R H ist, und ist Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Alkyl mit etwa 15 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wenn R Methyl ist. Es ergibt sich daraus, dass bei Alkylacrylaten und Alkylmethacrylaten Tg mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes abnimmt und dann wieder zunimmt. Das bedeutet, dass sowohl harte als auch weiche Monomere in jeder Gruppe dieser Ester vorkommen. Beispiele von derartigen harten Monomeren und anderen harten Monomeren sind: Methylacrylat, Vinylacetat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, t-Butylacrylat, Styrol, Vinyltoluol, Butylmethacrylat und Pentadecylmethacrylat.

Die Überzugsmassen lassen sich für klare Überzüge verwenden, sie können aber auch mit einer Vielzahl von Pigmenten pigmentiert werden.

Minimale Mengen der vorhin genannten funktionellen Monomeren mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Amido- oder Epoxygruppen und dergleichen sind geeignet, die Haftung des Polymeren zu verbessern und in manchen Fällen, eine Wärmehärtbarkeit herbeizuführen. Der maximale Anteil von solchen Monomeren, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, liegt bei etwa 10 %, bevorzugt bei etwa 5 %. Überschüssige Mengen solcher Monomeren können dazu beitragen, dass das Polymere zu hydrophil wird, wobei zu

hydrophile oder zu hydrophobe Überzüge unerwünscht sein können.

Wenn ein Interesse daran besteht, die Viskosität dieser Latices zu erhöhen, können sie in einfacher Weise durch verschiedene Verdicker, wie wasserlösliche Gummen, verdickt werden. Für diesen Zweck sind zum Beispiel Ammoniumsalze oder Salze von niedrigen Aminen von Polycarbonsäuren geeignet; typische Beispiele sind: Ammoniumpolyacrylat, Ammoniumpolymethacrylat, die Salze der Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure mit Mono-, Di- und Trimethylamin, die Salze von Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure mit Mono-, Di- und Triäthylamin und dergleichen.

Die bevorzugten Copolymeren für die Herstellung des Schaumstoffs haben ein Molekulargewicht von etwa 70 000 bis 2 000 000, bevorzugt von etwa 250 000 bis 1 000 000. Man erhält sie durch Emulsionspolymerisation von einigen Monomeren in geeigneten Verhältnissen. Übliche Verfahren für die Emulsionspolymerisation sind in den US-PSs 2 754 280 und 2 795 564 beschrieben. Die Monomeren können dabei mit einem anionischen, kationischen oder nicht ionischen Dispergiermittel emulgiert werden, wobei etwa 0,05 bis 10 % des Emulgators, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, verwendet wird. Saure Monomere und zahlreiche andere funktionelle oder polare Monomere können in Wasser löslich sein, so dass das Dispergiermittel nur für die Emulgierung der anderen Monomeren dient.

Zur Anregung der Polymerisation wird in der Regel ein freie Radikale bildender Initiator verwendet, wie Ammonium- oder Kaliumpersulfat, wobei gegebenenfalls auch ein Beschleuniger, wie Kaliummetabisulfit oder Natriumthiosulfat, zugegeben werden kann. Auch organische Peroxide, wie Benzoylperoxid oder t-Butylhydroperoxid, sind als Initiatoren geeignet. Der Initiator und der Beschleuniger, die häufig als Katalysatorsystem bezeichnet werden, können jeder in Mengen von 0,1 bis 10 %, bezogen auf das Gewicht der zu mischpolymerisierenden Monomeren, verwendet werden. Die Menge des Katalysators kann dazu dienen, um die grundmolare Viskositätszahl des Polymeren einzustellen. Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 60°C oder höher.

Geeignete Dispergiermittel für die Emulsionspolymerisation des anionischen Typs sind Natriumsalze von höheren Fettalkoholen, wie von Laurylalkohol, Natriumsalze von höheren Fettsäuren, wie Oleate oder Stearate oder Salze von Morpholin, 2-Pyrrolidon, Triäthanolamin oder gemischten Äthanolaminen. Beispiele für nicht ionische Dispergiermittel sind mit Äthylenoxid modifizierte Alkylphenole, für die das mit 20 bis 40 Äthylenoxideinheiten modifizierte tert-Octylphenol typisch ist, mit Äthylenoxid modifizierte höhere Fettalkohole, wie mit 20 bis 50 Äthylenoxideinheiten umgesetzter Laurylalkohol, in ähnlicher Weise modifizierte lang-

kettige Mercaptane, Fettsäuren, Amine und dergleichen. Es können auch Mischungen von nicht ionischen und anionischen Dispergiermitteln verwendet werden.

Zu den Bestandteilen des flexiblen absorbierenden Gebildes (pad) gehören ausser dem zusammengedrückten Schaumstoff der flüssigkeitsundurchlässige Film und das absorbierende Material.

Beispiele für geeignete flexible flüssigkeitsundurchlässige Filme sind Filme aus Polyolefinen, wie Polyäthylen und Polypropylen, Vinylidenchloridcopolymere und dergleichen.

Zu den geeigneten absorbierenden Materialien gehören vorzugsweise nicht-textilartige Materialien, die zwischen dem undurchlässigen Film und dem zusammengedrückten Schaumstoff eingeschlossen sind. Derartige Materialien sind Cellulosewatte aus Holzstoff, Baumwolle oder Zellwolle; kardiertes, geschliffenes oder in anderer Weise aufgeschlossenes Holz, Baumwolle oder Reyonfasern, Schichten von Krepp-Papier oder Seiden-Papier und sogar hydrophobe Fasern, die einen Kapillareffekt haben, wie Fasern aus Polyolefinen, Polyestern, Acrylpolymeren, Polyvinylverbindungen, schwammartigen Materialien und dergleichen.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

Es wird eine Formulierung einer Dispersion eines Copolymeren hergestellt, wobei diese Dispersion durch Emulsionspolymerisation von folgenden Bestandteilen hergestellt wurde: 2574 Teile entionisiertes Wasser, 87 Teile Natriumlaurylsulfat, 90 Teile Acrylsäure, 315 Teile Acrylamid, 900 Teile Acrylnitril und 7695 Teile n-Butylacrylat.

Zur Herstellung der Formulierung wurden folgende Bestandteile gemischt:

| | Produkt | Feststoffe |
|--|---------|------------|
| Dispersion | 200 | 100 |
| Titandioxid (Titanox RA-45) | 25 | 25 |
| Ton (Acme WW) | 30 | 30 |
| Melaminformaldehydharz (Resin Aerotex MW) | 4,6 | 3,7 |
| Ammoniumstearat | 14 | 4,6 |
| Wasser | 70 | - |
| Ammoniak (28%) | 4 | - |
| | 347,6 | 163,3 |

Feststoffe = 47,0 %

Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Durch Schlagen von Luft in die Formulierung unter Verwendung eines Küchenmischers (kitchen-aid mixer Model C) entsteht ein Schaum mit einer Dichte von etwa 0,16 g / ccm. Der Schaum wird dann in einer Dicke von 1,0 mm (40 mils) auf ein Trennpapier gegossen und 1,75 Minuten bei 138°C getrocknet. Dieser Verbundkörper wird dann mit der Schaumstoffseite auf aufgeschlossenen (flockigen) absorbierenden Holzstoff gelegt, wobei der Holzstoff lose auf einem Polyäthylenfilm von etwa der gleichen Weite wie der Schaumstoff liegt. Das Laminat wird dann über Walzen geführt, die auf 120 bis 150°C erwärmt sind. Dadurch wird der Schaumstoff auf eine Dicke von etwa 0,2 mm (8 mils) zusammengedrückt und verbindet sich fest mit dem absorbierenden Material. Das Trennpapier wird dann abgelöst. Um eine vollständigere Vernetzung des Schaums zu erreichen, wird der Schichtkörper in einem Ofen für zwei Minuten auf 149°C erwärmt. Der zusammengedrückte Schaum hat eine Kaltbiege-Temperatur von - 26°C.

Unter Verwendung von im wesentlichen der gleichen Arbeitsweise, aber unter Giessen des Schaumstoffs auf eine vliesartige Schicht und anschliessende Verbindung dieses Schichtkörpers mit der vliesartigen Schicht in Nachbarschaft zu der absorbierenden Schicht, wird ein Gebilde mit einem äusserst weichen Griff erhalten, wobei statt der undurchlässigen Schicht eine gewebte oder ungewebte Gaze verwendet werden kann.

409847/1125

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass ein Copolymeres aus 135 Teilen Itakonsäure, 315 Teilen Acrylamid, 5850 Teilen Äthylacrylat, 405 Teilen Acrylnitril und 2305 Teilen n-Butylacrylat für die Herstellung des Schaumstoffs verwendet wird.

Der feuchte Schaum wird direkt auf die vliesartige Schicht gegeben. Das beschichtete Material wird bei 138°C für 1,5 Minuten getrocknet und dann durch einen Walzenspalt geführt, um den Schaumstoff zusammenzudrücken. Der zusammengedrückte Schaumstoff auf dem vliesartigen Material wird dann durch Erwärmen auf 149°C für zwei Minuten ausgehärtet.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass zur Herstellung des Schaumstoffs ein Copolymeres aus 90 Teilen Acrylsäure, 315 Teilen Acrylamid, 675 Teilen Acrylnitril und 8920 Teilen n-Butylacrylat verwendet wird. Der erhaltene zusammengedrückte Schaumstoff hat eine Kaltbiegetemperatur von - 26°C.

Beispiel 4

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 180 Teile Acrylsäure, 315 Teile Acrylamid, 900 Teile Acryl-

409847/1125

nitril und 7605 Teile n-Butylacrylat für die Herstellung des Schaumstoffs verwendet werden.

Beispiel 5

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 45 Teile Acrylsäure, 315 Teile Acrylamid, 1800 Teile Acrylnitril und 6840 Teile n-Butylacrylat für die Herstellung des Copolymeren für den Schaumstoff verwendet werden.

Beispiel 6

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass für die Herstellung des Copolymeren für den Schaumstoff 270 Teile Methacrylsäure, 180 Teile Acrylamid, 375 Teile Acrylnitril, 2250 Teile Butylacrylat und 5925 Teile Äthylacrylat verwendet werden.

Beispiel 7

Die Arbeitsweise von Beispiel 6 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass Methacrylsäure durch 45 Teile Itakonsäure ersetzt wird und dass die Menge an Butylacrylat auf 2475 Teile geändert wird.

409847/1125

Beispiel 8

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass für die Herstellung des Schaumstoffs ein Copolymeres aus 170 Teilen Itakonsäure, 200 Teilen Methacrylsäure, 135 Teilen Acrylamid, 450 Teilen Acrylnitril, 2700 Teilen Butylacrylat und 3485 Teilen Äthylacrylat verwendet werden.

Beispiel 9

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass für die Herstellung des Schaumstoffs ein in Emulsion hergestelltes Copolymeres aus 135 Teilen Methacrylsäure, 180 Teilen Acrylamid, 630 Teilen Acrylnitril, 5400 Teilen Butylacrylat und 3655 Teilen Isopropylacrylat verwendet werden.

Beispiel 10

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass für die Schaumstoffherstellung ein Emulsionscopolymeres aus 135 Teilen Itakonsäure, 270 Teilen Acrylamid, 630 Teilen Acrylnitril, 5400 Teilen Butylacrylat, 1285 Teilen Äthylacrylat und 1285 Teilen Methylacrylat verwendet wird. Es werden ähnliche Ergebnisse erzielt, wenn Isobutylacrylat oder 2-Äthylhexylacrylat anstelle von Butylacrylat oder Äthylacrylat verwendet werden.

409847/1125

Beispiel 11

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei aber Latices von Copolymeren folgender Zusammensetzung verwendet werden:

- (a) 86ÄA/10AN/2MAM/2AM
- (b) 65ÄA/25,5BA/4,5AN/3,5AM/1,5IS
- (c) 96ÄA/2MAM/2AM
- (d) 48ÄA/48BA/3MAM/1IS mit einer Nassdicke von etwa 0,1 bis 0,5 g / ccm bei Nassdicken zwischen etwa 0,1 und 1,1 mm (4 mils - 45 mils).

Das Polymere (a) ist relativ hydrophil, die Polymeren (b) und (c) sind mässig hydrophil und das Polymere (d) ist relativ hydrophob.

Alle diese Polymeren absorbieren pipettiertes Wasser schnell. Bei niedrigeren Dicken haben sie einen textilartigen Griff, wogegen bei höheren Dicken ein kunststoffartiger Griff zu beobachten ist.

Die für die Monomeren verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

| | |
|-----|-----------------|
| ÄA | Äthylacrylat |
| BA | Butylacrylat |
| AN | Acrylnitril |
| MAM | Methylacrylamid |
| AM | Acrylamid |
| IS | Itakonsäure |

Bei einer Nassdichte von etwa 0,01 g / ccm liegt die Dichte des zusammengedrückten Materials bei etwa 0,32 bis 0,64 g / ccm, schwankt aber wegen des Verschlingens mit der als Watte verwendeten Cellulosefaser. Die Porengrößen der getrockneten gehärteten und zusammengedrückten Schaumstoffe auf der exponierten horizontalen Seite liegen bei dieser Nassdichte von etwa 0,18 g / ccm bei etwa 0,025 - 0,127 mm (1 - 5 mils) mit etwa 10^2 bis 3×10^2 Poren pro 2,54 cm und 10^4 bis 10^5 Poren pro 6,45 cm².

Beispiel 12

Es wird eine Dispersion eines Emulsionscopolymeren nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 hergestellt, wobei 912 Teile entionisiertes Wasser, 47 Teile eines Alkylarylpolyätheralkohols (Triton[®]-X-405), 19 Teile Natriumlaurylsulfat, 91 Teile N-Methylolacrylamid, 500 Teile Äthylen und 914 Teile Vinylacetat verwendet werden.

Beispiel 13

Es wird eine Dispersion eines Emulsionscopolymeren nach Beispiel 1 hergestellt, wobei 950 Teile entionisiertes Wasser, 62 Teile Alkylarylpolyätheralkohol (Triton-X-405), 74 Teile N-Methylolacrylamid, 635 Teile Äthylen und 810 Teile Vinylchlorid verwendet werden.

Diese Dispersion wird aufgeschäumt und für die Herstellung eines flexiblen absorbierenden Materials verwendet.

Beispiel 14

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 180 Teile Acrylsäure, 4000 Teile Butadien und 4820 Teile Styrol für die Herstellung des Copolymeren für den Schaumstoff verwendet werden.

Beispiel 15

Es wird folgende Formulierung für den zusammenzudrückenden Schaum hergestellt:

| | <u>Produkt Feststoffe</u> | |
|--------------------------------------|---------------------------|--|
| Latex (Beispiel 11b) | 100 | 50 (65ÄA/25,5BA/ 4,5AN/3,5AM/1,5IS) |
| TiO ₂ (50%ige Dispersion) | 25 | 12,5 |
| Ton (Acme WW) | 15 | 15 |
| H ₂ O | 18,7 | - |
| Aerotex MW | 2,3 | 1,8 (Melaminformaldehyd- harz) |
| Ammoniumstearat | 7,0 | 2,3 |
| NH ₄ OH (28 %) | 2,0 | - |
| | 170,0 | 81,6 Feststoffe = 48,0% |

Aus dieser Formulierung wird ein Schaum geschlagen unter Verwendung des Küchenmischers von Beispiel 1. Der Schaum hat eine Dichte von etwa $0,18 \pm 0,01$ g / ccm. Der Schaum wird dann entweder in einer Dicke von 1,1 oder 0,18 mm (45 oder 7 mils) nass auf ein Trennpapier gegossen und dann zwei Minuten bzw. 1,5 Minuten bei 138°C getrocknet. Der Schaumstoff, der sich noch auf dem Trennpapier befindet, wird dann auf einer Wattierung, die ihrerseits auf einem Polyäthylénfilm liegt, angeordnet und zum Zusammendrücken durch einen Walzenspalt bei einem Druck von 27,2 kg geführt. Das Trennpapier wird dann abgelöst und der Schichtkörper wird 5 Minuten bei 138°C gehärtet.

Die Proben werden dann mit einem Handelsprodukt hinsichtlich ihres Griffes, der Absorbiergeschwindigkeit von 5 ml Wasser, das auf die Oberfläche pipettiert wird, des Griffes der Oberfläche nach der Absorbierung des Wassers (durch Drücken einer Hand auf die Oberfläche) und hinsichtlich ihrer Reibbeständigkeit durch Reiben der feuchten Stelle mit einem Zeigefinger geprüft.

Bei schweren Schaumstoffauflagen (etwa $70 \text{ g} / 0,836 \text{ m}^2$) fühlt sich der Schaumstoff kunststoffartig an, wogegen bei leichten Auflagen ($14 \text{ g} / 0,836 \text{ m}^2$) der Schaumstoff sich mehr textilartig als die handelsüblichen Produkte mit papierartigem Griff anfühlt. Alle diese Schaumstoffe

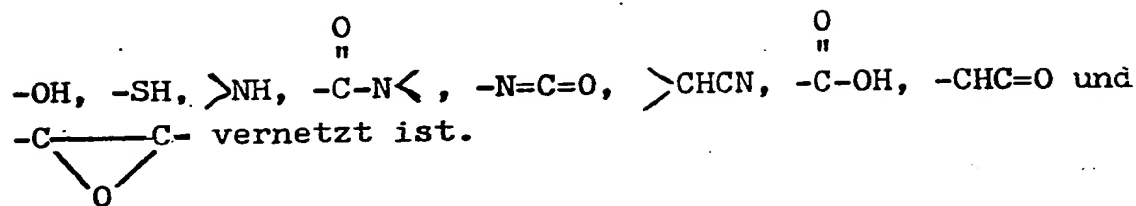
absorbieren das Wasser schnell und fühlen sich feucht aber nicht nass an, nachdem das Wasser absorbiert worden ist. Alle haben eine gute Abriebfestigkeit in nassem Zustand; tatsächlich wird nur die Wattierung zur Seite bewegt, falls irgendeine Beschichtung versagt. Der Schichtkörper mit der niedrigen Schaumstoffauflage erscheint den kommerziellen Produkten vergleichbar, besitzt aber einen überlegenen textilartigen Griff bzw. fühlt sich textilartiger an.

Patentansprüche:

- 1.) Flexibles absorbierendes Gebilde mit einer oberen Schicht aus polymerem Schaumstoff, der für Flüssigkeiten durchlässig ist, und einer darunter liegenden Schicht eines flüssigkeitsabsorbierenden Materials und einem unteren Film aus einem flexiblen feuchtigkeitsundurchlässigen Material, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Schaumstoff ein zusammengedrückter Schaumstoff eines Additionspolymeren aus einem wäßrigen polymeren Latex ist, wobei die Schicht des zusammengedrückten Schaumstoffs eine Dicke von etwa 0,0254 mm bis etwa 0,254 mm hat.
2. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der horizontalen Oberfläche des trocknen zusammengedrückten Schaumstoffs die Porengröße kleiner als etwa 0,254 mm ist, wobei etwa 100000 bis 1.000.000 Poren pro $6,45 \text{ cm}^2$ vorhanden sind, und wobei der Schichtkörper eine gute Naßfestigkeit und eine gute Trockenfestigkeit bei niedriger Dehnung hat, aber, wenn er durch den Film zusammengehalten ist, im wäßrigen Medium unter dem Einfluß von Zugkräften ein spülbares Produkt bildet, da der zusammengedrückte Schaumstoff aufspaltet und zerfällt und das absorbierende Material auseinanderfällt.
3. Gebilde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Schaumstoff aus einem vernetzten wärmegehärteten Additionspolymeren besteht, das absorbierende Material faserförmig und mit dem Schaumstoff an seinen Berührungstellen verschlungen ist, wobei aber ein wesentlicher Teil des absorbierenden Materials über seine Dicke frei von Schaumstoff ist und ein wesentlicher Teil des Schaumstoffs über seine Dicke frei von Fasern ist.
4. Gebilde nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionspolymere des Schaumstoffs ein Acrylpolymeres ist,

2418849

das durch eine der Gruppen



5. Gebilde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionspolymere des Schaumstoffs eine polymerisierte ungesättigte Säure enthält und die Vernetzung durch ein wasserlösliches Kondensat des Formaldehyds mit Harnstoff, N,N'-Äthylenharnstoff, einem Dihydroxyäthylharnstoff oder einem Triazin herbeigeführt ist, wobei die Dicke des zusammengedrückten Schaumstoffs weniger als etwa 0,127 mm ist.
6. Flexibles absorbierendes Gebilde mit einer oberen Schicht aus einem vließartigen Material, einer darunter liegenden Schicht eines flüssigkeitsabsorbierenden Materials und einem unteren Film aus einem flexiblen flüssigkeitsundurchlässigen Material, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusammengedrückte Schaumstoffschicht von einer Dicke von 0,0254 mm bis 0,254 mm aus einem Additionspolymeren aus einem wäßrigen polymeren Latex auf der Oberseite der Schicht des vließartigen Materials vorhanden ist.
7. Gebilde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß statt des feuchtigkeitsundurchlässigen Films eine Schicht einer gewebten oder vließartigen Gaze vorhanden ist.
8. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionspolymere polymerisiertes Butadien, Äthylen/Vinylacetat, Äthylen/Vinylchlorid, Propylen/Vinylacetat oder Propylen/Vinylchlorid enthält.
9. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere polymerisierte Itaconsäure, Acrylamid, Äthylacrylat, Acrylnitril oder n-Butylacrylat enthält.

409847/1125

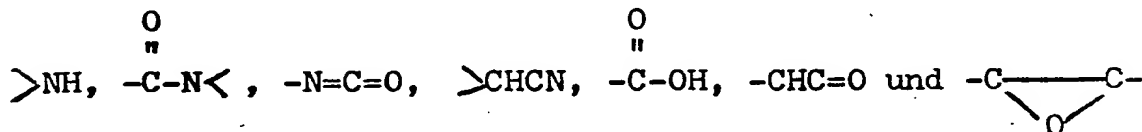
2418849

10. Verfahren zur Herstellung eines flexiblen absorbierenden Gebildes mit einer oberen Schicht aus polymerem Schaumstoff, der für Flüssigkeiten durchlässig ist, und einer darunter liegenden Schicht eines flüssigkeitsabsorbierenden Materials und einem unteren Film aus einem flexiblen feuchtigkeitsundurchlässigen Material, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres in Form eines wäßrigen Latex aufschäumt, den Schaumstoff auf die absorbierende Schicht aufträgt und ihn zusammendrückt, wenn er einen trocknen Griff hat, wobei der Schaumstoff eine Naßdichte von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/cm³ und eine Naßdicke von etwa 0,10 mm bis etwa 1,14 mm hat, den Schaumstoff ohne wesentliche Reduzierung seiner Dicke trocknet und ihn auf eine Dicke zwischen etwa 5% und etwa 35% der ursprünglichen Dicke des feuchten Schaumstoffmaterials zusammendrückt, wobei ein textilartiger Schichtkörper erhalten wird, der den Schaumstoff in kollapierter Form enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Additionspolymeres von äthylenisch ungesättigten Monomeren ist, der feuchte Schaumstoff auf einem mit Silicon beschichteten Trennpapier abgelagert und darauf getrocknet wird, der Schaumstoff dann auf die absorbierende Schicht aufgetragen wird und der Schichtkörper durch Zusammendrückwalzen bei einem ausreichenden Druck geführt wird, um die erwünschte Reduzierung der Dicke zu erzielen, woran sich dann die Aushärtung des Schaumstoffs durch Erwärmen anschließt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Schaumstoff aus einem vernetzbaren oder wärmehärtbaren Polymeren besteht, die Porendichte auf der horizontalen Oberfläche des zusammengedrückten Schaumstoffs bei 100.000 bis 1.000.000/6,45 cm² liegt und die Dicke der zusammengedrückten Schaumstoffschicht etwa 0,0508 bis etwa 0,254 mm beträgt.

409847/1125

2418849

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzende oder wärmehärtende Verbindung oder Monomeres mindestens eine Gruppe mit der Struktur -OH, -SH,



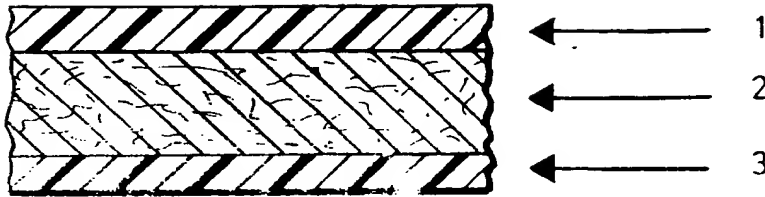
hat, wobei der Schaumstoff aus einem Acrylpolymeren besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaumstoff ein Schaumstoff aus einem Acrylpolymeren ist, das aus mindestens einem Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure hergestellt wurde, wobei die mischpolymerisierten Monomeren mindestens eine kleine Menge von Acrylamid, Methacrylamid, Methylolacrylamid, Itaconsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten.

15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere des Schaumstoffs in polymerisierter Form Butadien, Äthylen/Vinylacetat, Äthylen/Vinylchlorid, Propylen/Vinylacetat oder Propylen/Vinylchlorid enthält.

409847/1125

45



2418849

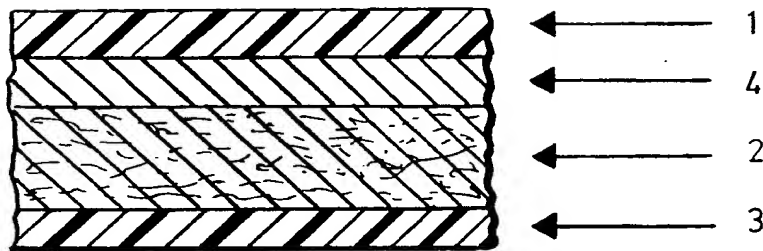


FIG. 2.

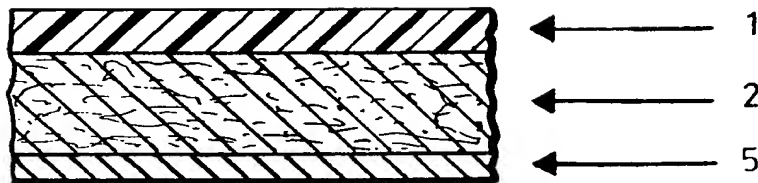


FIG. 3.

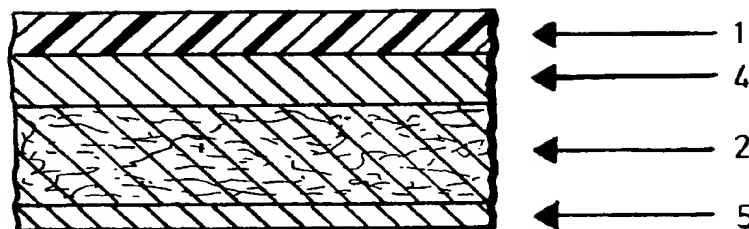


FIG. 4.

409847/1125